

## Copolymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat und deren Verwendung

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere, die tert.-Butyl(meth)acrylat, wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung und Acrylsäure einpolymerisiert enthalten, kosmetische und pharmazeutische Mittel, die wenigstens ein solches Copolymer enthalten sowie die Verwendung dieser Copolymere.
- 10 Polymere mit filmbildenden Eigenschaften haben vielfältige Anwendungen im Bereich der Pharmazie und Kosmetik gefunden. In der Pharmazie dienen sie beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen. In der Kosmetik werden Polymere mit filmbildenden Eigenschaften u. a. zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Sie dienen beispielsweise als Conditioner da-
- 15 zu, die Trocken- und Nasskämmbarkeit, das Anfassgefühl, den Glanz und die Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Anforderungen, die an filmbildende Polymere für einen Einsatz als Festigerharze gestellt werden, sind z. B. eine starke Festigung (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit), Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares. Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstel-
- 20 lung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an filmbildenden Polymeren für haarkosmetischen Mittel, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, eine gute Festigungswirkung aufweisen und dem Haar gleichzeitig gute sensorisch erfassbare Eigenschaften, wie Elastizität und einen
- 25 angenehmen Griff, verleihen. Sollen diese Polymere in Haarsprayformulierungen eingesetzt werden, so ist zudem eine gute Treibgasverträglichkeit, die Eignung für einen Einsatz in Low-VOC-Formulierungen (VOC = Volatile Organic Compounds), eine gute Versprühbarkeit, eine gute Löslichkeit in Wasser oder wässrig/alkoholischen Lösungsmittelgemischen und eine gute Auswaschbarkeit erwünscht.
- 30 Es ist bekannt, Polymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat in Haarkosmetika einzusetzen. So beschreibt die DE-A-32 27 334 (EP-A-0 100 890) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von a) mindestens einem  $C_2$ - $C_{20}$ -(Meth)acrylsäurealkylester, z. B. tert.-Butyl(meth)acrylat, b) mindestens einem wasserlöslichen
- 35 stickstoffhaltigen Monomer, z. B. einem N-Vinylactam, c) wenigstens einem Monomer mit kationischen Gruppen und d) wenigstens einer radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure erhältlich sind.
- 40 Die DE-A-36 27 970 und die DE-A-40 31 912 beschreiben Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Verwendung in Haarbehandlungsmitteln.
- 45 Die DE-A-43 14 305 beschreibt ein Haarfestigungsmittel, das als Filmbildner ein Copolymerisat auf Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butyl(meth)acrylat, Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie einem radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, welches ein Homopolymerisat mit einer Glastemperatur  $< 30^\circ\text{C}$  liefert, enthält.

Die DE-A-100 08 263 beschreibt ein kosmetisches Mittel, das wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer enthält, welches höchstens 50 Gew.-% wenigstens eines tert.-Butylesters und/oder N-tert.-Butylamids einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure sowie wenigstens ein N-Vinylamid und/oder Vinylactam und wenigstens eine polymerisierbare Verbindung mit einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe einpolymerisiert enthält.

Die WO 01/62809 beschreibt ein kosmetisches Mittel, das wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer enthält, das

- a) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Monomers mit einer tert.-Butylgruppe,
  - b) 25 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinylactams,
  - c) 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül, und
  - d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens einer weiteren  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindung, wobei es sich um Verbindungen mit mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül handeln kann,
- eingebaut enthält.

Es ist bekannt, Copolymere auf Basis von N-Alkyl(meth)acrylamiden in kosmetischen Mitteln einzusetzen. Die US 3,927,199 beschreibt eine Haarfestigerzusammensetzung, die ein filmbildendes Binderharz auf Basis eines Copolymers enthält, das 1) N-Alkylacrylamide oder Methacrylamide, 2) säuregruppenhaltige Monomere und 3) wenigstens ein weiteres Comonomer einpolymerisiert enthält.

Die EP-A-0 062 002 beschreibt eine Haarfixierungszubereitung, die ein Terpolymer aus einem N-Alkyl(meth)acrylamid, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylester oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure und Acrylsäure der Methacrylsäure enthalten. Terpolymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat sind nicht offenbart.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 61 750.3 beschreibt ein ampholytisches Copolymer, das durch radikalische Copolymerisation von

- a) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe,
- b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe,

c) wenigstens einer ungesättigten amidgruppenhaltigen Verbindung

5 sowie gegebenenfalls weiterer Comonomere erhältlich sind. Beschrieben sind weiterhin Polyelektrolyt-Komplexe, die ein solches ampholytisches Copolymer enthalten sowie kosmetisch oder pharmazeutische Mittel auf Basis dieser ampholytischen Copoly-  
mere und Polyelektrolyt-Komplexe.

10 Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 37 378.7 beschreibt die Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

- 15 (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren,  
(b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren,  
(c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,  
20 (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und  
(e) mindestens einem Regler,

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als  
25 Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird,

in haarkosmetischen Zubereitungen.

30 Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 103 31 865.8 beschreibt eine wässrige Polymerdispersion Pd), die erhältlich ist durch radikalische Polymerisation eines Monomergemischs M), enthaltend

a) wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I

35



wobei

40  $\text{R}^2$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$  steht und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit der Amidgruppe, an die sie gebunden sind, für ein Lactam mit 5 bis 8 Ringatomen stehen,

b) wenigstens eine radikalisch polymerisierbare vernetzende Verbindung mit wenigstens zwei  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,

5 c) wenigstens eine Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül,

10 in einem wässrigen Medium in Gegenwart wenigstens eines polymeren anionischen Dispergiermittels D). Sie eignen sich als Konditionierungsmittel für kosmetische Zubereitungen, insbesondere Shampoos.

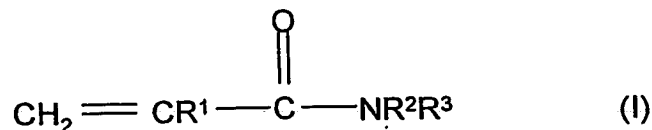
Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 37 378.7 beschreibt ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das wenigstens einen Polyelektrolyt-Komplex umfasst, der als Komponente A1) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispersierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und als Komponente A2) wenigstens ein säuregruppenhaltiges Polymer enthält.

20 Trotz umfangreicher Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei den aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren zur Erzeugung von Haarsprayformulierungen mit einem geringen VOC-Wert, guten rheologischen Eigenschaften und einer guten Sprühbarkeit sowie bei gleichzeitig starker Festigung (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit).

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich für die zuvor genannten Anforderungen besonders Copolymere eignen, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend

- 30 a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- b) wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I

35



worin

40  $\text{R}^1$  für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht,

$R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen oder  $R^2$  und  $R^3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen können,

- 5 mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  höchstens 4 beträgt, und

c) Acrylsäure.

- 10 Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können, teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

- 15 Unter wasserlöslichen Monomeren und Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Monomere und Polymere verstanden, die sich zu mindestens 1 g/l bei 20 °C in Wasser lösen. Unter wasserdispergierbaren Monomeren und Polymeren werden Monomere und Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften, beispielsweise durch Rühren, in dispergierbare Partikel zerfallen. Hydrophile Monomere sind vorzugsweise wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar. Die
- 20 erfindungsgemäßen Copolymere sind im Allgemeinen wasserlöslich.

- Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich in besonders vorteilhafter Weise für einen Einsatz in kosmetischen Mitteln, insbesondere in Haarbehandlungsmitteln. Sie dienen bevorzugt zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung.
- 25 Vorteilhafterweise zeichnen sie sich zudem sowohl durch eine gute Treibgasverträglichkeit, als auch eine gute Löslichkeit in Wasser oder wässrig/alkoholischen Lösungsmittelgemischen aus. Sie lassen sich somit sowohl zu hoch treibgashaltigen Haarsprays (VOC mindestens 85 Gew.-%) als auch zu Formulierungen mit geringen VOC-Werten (im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
- 30 des Mittels) formulieren. Dabei zeichnen sich die Haarsprayformulierungen in jedem Fall durch eine sehr gute Sprühbarkeit aus.

- Zur Einstellung bestimmter Produkteigenschaften kann ein Teil der Monomere a) durch wenigstens ein Monomer f) ersetzt sein. In einer speziellen Ausführung können daher
- 35 die Monomere der Komponente a) zu bis zu 50 Gew.-% durch wenigstens ein  $C_1$ - $C_3$ -Alkylmethacrylat und/oder Hydroxy- $C_1$ - $C_3$ -alkylmethacrylat ersetzt sein. Geeignete  $C_1$ - $C_3$ -Alkylmethacrylate und Hydroxy- $C_1$ - $C_3$ -alkylmethacrylate sind im Folgenden bei der Komponente f) beschrieben. Bevorzugt wird Ethylmethacrylat eingesetzt.

- 40 Monomer a)

- Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten als Komponente a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat einpolymerisiert. Vorzugsweise wird tert.-Butylmethacrylat nicht alleine als Komponente a) eingesetzt. Bevorzugt sind daher
- 45 Copolymere, wobei die Komponente a) tert.-Butylacrylat umfasst oder daraus besteht.

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung a) einpolymerisiert.

5

Monomer b)

Als Komponente b) enthalten die Copolymere wenigstens ein Amid einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure der allgemeinen Formel I einpolymerisiert.

10

Bevorzugt stehen in den Verbindungen der allgemeinen Formel I die Reste  $R^2$  und  $R^3$  beide für H oder steht einer der Reste  $R^2$  und  $R^3$  für H und der andere für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

Vorzugsweise leiten sich die Amide der allgemeinen Formel I von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure als  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäure ab.

15

Vorzugsweise ist die Komponente b) ausgewählt unter Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)acrylamid, N-(sek.-Butyl)acrylamid, N-(tert.-Butyl)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid,

N,N-Diethylacrylamid, N-Acryloylmorpholin, N-Acryloylpiperazin, N-(Meth)acryloylpyrrolidin und Mischungen davon.

20

Bevorzugt umfasst die Komponente b) Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid oder besteht aus einer dieser Komponenten oder aus einem Gemisch von Methacrylsäureamid und N-(tert.-Butyl)acrylamid.

25

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente b) einpolymerisiert.

30

Monomer c)

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, Acrylsäure (= Monomer c)) einpolymerisiert.

35

Zur Herstellung der Copolymere kann die Acrylsäure c) in teilweise oder vollständig deprotonierter Form eingesetzt werden. Dann leiten sich deren Gegenionen vorzugsweise von Basen ab, wie sie im Folgenden zur Einstellung des pH-Werts bei der Polymerisation oder der erhaltenen Polymerisate beschrieben werden.

40

In einer speziellen Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Copolymere nur aus Monomereinheiten der zuvor genannten Monomere a), b) und c). In weiteren Aus-

führungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzliche Monomere einpolymerisiert. Geeignete zusätzliche Monomere werden im Folgenden aufgeführt.

Monomer d)

5

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer zusätzlich Methacrylsäure (= Monomer d)) einpolymerisiert. Bevorzugt enthalten die Copolymere dann bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere Methacrylsäure einpolymerisiert. Wenn Methacrylsäure zur Polymerisation eingesetzt wird, dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%.

10

Monomer e)

15

Die erfindungsgemäßen Copolymere können zusätzlich wenigstens eine Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und wenigstens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül einpolymerisiert enthalten.

20

Bevorzugt handelt es sich bei den kationogenen bzw. kationischen Gruppen der Komponente e) um stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen um tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt werden die Verbindungen e) in nicht geladener Form zur Polymerisation eingesetzt. Geeignet ist jedoch auch ein Einsatz in geladener Form. Geladene kationische Gruppen lassen sich z. B. aus den Aminstickstoffen durch Protonierung, z. B. mit einwertigen oder mehrwertigen Carbonsäuren, wie Milchsäure oder Weinsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure erzeugen.

25

30

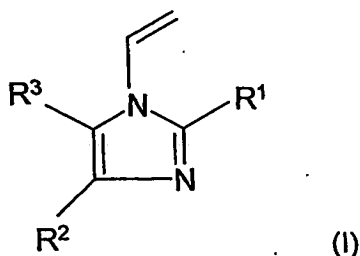
Vorzugsweise ist die Komponente e) ausgewählt ist unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff mono- oder dialkyliert sein können, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylamin, N,N-Diallyl-N-alkylaminen und deren Derivaten, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen und Mischungen davon.

35

40

Geeignet als Verbindungen e) sind die Ester von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen. Bevorzugte Aminoalkohole sind  $C_2$ - $C_{12}$ -Aminoalkohole, welche am Aminstickstoff  $C_1$ - $C_8$ -mono- oder -dialkyliert sind. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemi-

- sche eingesetzt. Besonders bevorzugt als Verbindungen c2) sind N-Methylaminoethyl(meth)acrylat, N-Ethylaminoethyl(meth)acrylat, N-(n-Propyl)aminoethyl(meth)acrylat, N-(n-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat, N-(tert.-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat. Insbesondere werden als Verbindung e) N-(tert.-Butyl)aminoethylacrylat und N-(tert.-Butyl)aminoethylmethacrylat eingesetzt.
- 10 Geeignete Monomere e) sind weiterhin die Amide der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevorzugt sind Diamine, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevorzugt werden als Monomere e) N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid,
- 15 N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid und N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]-methacrylamid eingesetzt. Besonders bevorzugt werden N-[3-(dimethyl-
- 20 amino)propyl]acrylamid und/oder N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid eingesetzt.
- Geeignete Monomere e) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl. Bevor-
- 25 zugt ist z. B. N,N-Diallyl-N-methylamin.
- Geeignete Monomere e) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol-Derivate, z. B. N-Vinyl-2-methylimidazol, vinyl- und allylsubstituierte heteroaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die Salze davon.
- 30 Geeignete Monomere e) sind auch N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht



Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:



Tabelle 1

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

Me = Methyl

Ph = Phenyl

5

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Komponente e) ausgewählt unter N-(tert.-Butylamino)ethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl](meth)acrylamid, Vinylimidazol und Mischungen davon.

- 10 Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens ein Monomer e) einpolymerisiert. Wenn ein Monomer e) eingesetzt wird, dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens
- 15 2 Gew.-%.

Monomer f)

- 20 Die erfindungsgemäßen Copolymere können zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) bis e) verschiedenes, damit copolymerisierbares Monomer f) einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise ist die Komponente f) ausgewählt unter von Komponente a) verschiedenen Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen und  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkandiolen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_2$ - $C_{30}$ -Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N-Vinyllactamen, N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, von Komponente b) verschiedenen primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_1$ - $C_8$ -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.

Als Monomere f) geeignete N-Vinyllactame sind unsubstituierte N-Vinyllactame und N-Vinyllactamderivate, die z. B. einen oder mehrere  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc., aufweisen können. Dazu zählen z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine N-Vinyllactame einpolymerisiert.

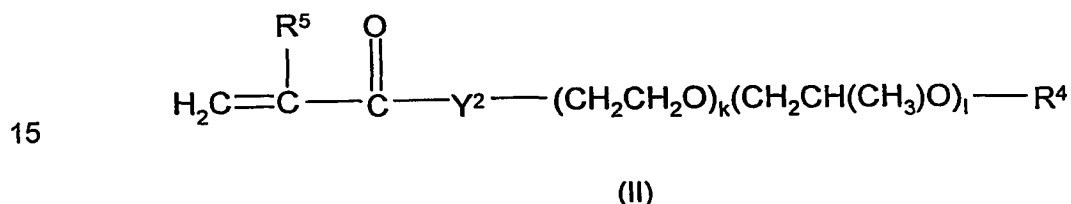
Als Monomere f) geeignete N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine N-Vinylamidverbindungen einpolymerisiert.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, 2-Hydroxyethylethacrylamid, 2-Hydroxypropylacrylamid, 2-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylamid, 3-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxybutylacrylamid, 3-Hydroxybutylmethacrylamid, 4-Hydroxybutylacrylamid, 4-Hydroxybutylmethacrylamid, 6-Hydroxyhexylacrylamid, 6-Hydroxyhexylmethacrylamid, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylamid und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylamid.

Geeignete Monomere f) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.

Bevorzugt als Komponente f) sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II



worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

$\text{R}^4$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl steht,

$\text{R}^5$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

$\text{Y}^2$  für O oder  $\text{NR}^6$  steht, wobei  $\text{R}^6$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl steht,

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht  $\text{R}^5$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht  $\text{R}^4$  in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht  $\text{Y}^2$  in der Formel II für O oder NH.

Geeignete Polyetheracrylate f) sind z. B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R<sup>4</sup>-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate e) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, 2-Pentyl(meth)acrylat, 3-Pentyl(meth)acrylat, Isopentylacrylat, Neopentylacrylat, Ethylethacrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sek.-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon. Bevorzugte Monomere e) sind die Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin N-(n-Butyl)methacrylamid, N-(sek.-Butyl)methacrylamid, N-(tert.-Butyl)methacrylamid, N-(n-Pentyl)(meth)acrylamid, N-(n-Hexyl)(meth)acrylamid, N-(n-Heptyl)(meth)acrylamid, N-(n-Octyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Octyl)(meth)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid, N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arrachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

- 5 Die zuvor genannten zusätzlichen Monomere f) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

- 10 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere wenigstens eine Verbindung f) einpolymerisiert, die ausgewählt ist unter  $C_1$ - $C_3$ -Alkylmethacrylaten, Hydroxy- $C_1$ - $C_3$ -alkylmethacrylaten und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Ethylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Mischungen davon. Insbesondere wird Ethylmethacrylat eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten diese Monomere vorzugsweise in einer Menge von höchstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Verbindungen der Komponente a) und diesen Verbindungen f), einpolymerisiert.

- 20 Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines Monomers f) einpolymerisiert. Wenn ein Monomer f) eingesetzt wird, dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und insbesondere wenigstens 5 Gew.-%.

Vernetzer g)

- 25 Die erfindungsgemäßen Copolymere können gewünschtenfalls wenigstens einen Vernetzer, d. h. eine Verbindung mit zwei oder mehr als zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten.

- 30 Vorzugsweise werden Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, verwendet.

- 35 Geeignete Vernetzer g) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

- 40 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 45 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester,

- 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.
- Weitere geeignete Vernetzer g) sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Bernsteinsäure.
- Weitere geeignete Vernetzer g) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.
- Weitere geeignete Vernetzer g) sind Urethandiacrylate und Urethanpolyacrylate, wie sie z. B. unter der Bezeichnung Laromer® kommerziell erhältlich sind.
- Geeignet als Vernetzer g) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.
- Als Vernetzer g) sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren.

## 15

ren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

5 Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer g) geeignet.

10 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylharnstoff, Propylharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylharnstoff oder N,N'-Divinylpropylharnstoff.

Weitere geeignete Vernetzer g) sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

15 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen g) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer g) eingesetzt.

20 Besonders bevorzugte Vernetzer g) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

25 Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer g) sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

30 Bevorzugt sind Copolymere, die

- 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung a),
- 35 - 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung b),
- 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, Acrylsäure c),
- 40 - 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Methacrylsäure d),

## 16

- 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung e);
  - 5 - 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung f),
  - 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, wenigstens eines Vernetzers g),
- 10 einpolymerisiert enthalten.

Eine bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- 15 - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid, und
- Acrylsäure

bestehen.

- 20 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- 25 - Acrylsäure und
- Methacrylsäure

bestehen.

- 30 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- N-Acryloylmorpholin oder N,N-Dimethylacrylamid und
- 35 - Acrylsäure

bestehen.

- 40 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid und/oder
- N-Acryloylmorpholin und/oder N,N-Dimethylacrylamid und
- 45 - Acrylsäure



bestehen.

- 5 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid und/oder N-Acryloylmorpholin und/oder N,N-Dimethylacrylamid,
- 10 - Acrylsäure und
- Methacrylsäure

bestehen.

- 15 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- 20 - N-Vinylpyrrolidon und
- Acrylsäure

bestehen.

- 25 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- 30 - N-Vinylpyrrolidon,
- Acrylsäure und
- Methacrylsäure

bestehen.

- 35 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- 40 - tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid, und
- Acrylsäure

bestehen.

45

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- 5 - tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure und
- Methacrylsäure

10 bestehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- 15 - tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat oder
- N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

20

bestehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

25

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure,
- Methacrylsäure und
- 30 - N-(tert.-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat oder
- N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

bestehen.

35 Bevorzugt sind weiterhin Copolymere, die

- a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- b) Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- c) Acrylsäure und
- 40 f) wenigstens eine Verbindung, die ausgewählt ist unter C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylmethacrylaten, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylmethacrylaten und Mischungen davon,

einpolymerisiert enthalten, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsmengenanteil der Komponente a) gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil der Komponente f).

45

Eine bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die

- 5     a)    tert.-Butylacrylat,  
      b)    Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,  
      c)    Acrylsäure,  
      d)    Methacrylsäure,  
      f)    Ethylmethacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat
- 10    einpolymerisiert enthalten, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsmengenanteil der Komponente a) gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil der Komponente f).

- 15    Eine besonders bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- 20    -    tert.-Butylacrylat,  
      -    Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,  
      -    Acrylsäure und  
      -    Ethylmethacrylat

bestehen, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsmengenanteil an tert.-Butylacrylat gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil an Ethylmethacrylat.

- 25    Eine weitere besonders bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- 30    -    tert.-Butylacrylat,  
      -    Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,  
      -    Acrylsäure  
      -    Methacrylsäure und  
      -    Ethylmethacrylat

- 35    bestehen, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsmengenanteil an tert.-Butylacrylat gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil an Ethylmethacrylat.

Bevorzugt sind Copolymere, die, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere,

- 40    -    40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%, tert.-Butylacrylat und Ethylmethacrylat, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsanteil an tert.-Butylmethacrylat gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil von Ethylmethacrylat,
- 45    -    5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 25 Gew.-%, Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,

- 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, Acrylsäure und
- 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, Methacrylsäure

5

einpolymerisiert enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann z. B. durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Derartige Verfahren sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Bevorzugt ist die Herstellung durch Lösungspolymerisation.

10

Bevorzugte Lösemittel zur Polymerisation sind wässrige Lösungsmittel, wie Wasser und Gemische aus Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten bis etwa 3000, Glycerin und Dioxan. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch, beispielsweise in einem Wasser/Ethanol-Gemisch.

15

20

Die Polymerisation kann prinzipiell bei dem durch die eingesetzten Monomere resultierenden pH-Wert erfolgen. Wird zur Polymerisation wenigstens ein N-Vinylactam eingesetzt (= Komponente f)), so wird der pH-Wert des Polymerisationsmediums vorzugsweise auf einen Wert von 5 bis 8, bevorzugt 6 bis 7, eingestellt. Es ist vorteilhaft, den pH-Wert während der Polymerisation dann in diesem Bereich zu halten. Zur Einstellung des pH-Werts vor, während oder nach der Polymerisation eignen sich prinzipiell alle anorganischen oder organischen Basen (und gegebenenfalls Säuren), insbesondere solche, die außer einer etwaigen Salzbildung keine Reaktion mit den Monomeren eingehen. Geeignete Basen sind z. B. Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Triethylamin, sowie Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol. Bevorzugt wird zur Einstellung des pH-Werts wenigstens ein tertiären Amin, das insbesondere ausgewählt ist unter N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin und Mischungen davon, eingesetzt. Wird zur Polymerisation wenigstens ein N-Vinylactam eingesetzt (= Komponente f)), so wird der pH-Wert des Polymerisationsmediums vorzugsweise mit N,N-Dimethylethanolamin eingestellt.

25

30

35

40

Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.

45

Zur Copolymerisation können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

5 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperacetat, 10 Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochloride (V50 von Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), oder 2,2'-Azobis(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxo- 15 disulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat,  $H_2O_2/Cu^I$ .

20 Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden. Ein bevorzugter Regler ist Cystein.

25 Zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt kann sich an die Polymerisation (Hauptpolymerisation) ein Nachpolymerisationsschritt anschließen. Die Nachpolymerisation kann in Gegenwart desselben oder eines anderen Initiatorsystems wie die Hauptpolymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Nachpolymerisation mindestens bei der gleichen, vorzugsweise bei einer höheren Temperatur 30 als die Hauptpolymerisation. Gewünschtenfalls kann der Reaktionsansatz im Anschluss an die Polymerisation oder zwischen dem ersten und dem zweiten Polymerisationsschritt einem Strippen mit Wasserdampf oder einer Wasserdampf-Destillation unterzogen werden.

35 Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden.

40 Die erhaltenen flüssigen Polymerzusammensetzungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z. B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung eingesetzt. Die so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhafterweise durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besse- 45 ren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel

eine geringere Neigung für Keimbefall. Dazu zählen ganz allgemein anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- 5 Die zuvor beschriebenen Copolymere eignen sich hervorragend zur Herstellung kosmetischer und pharmazeutischer Mittel. Sie dienen dabei z. B. als polymere Filmbildner in Zubereitungen für die Körperpflege, was die Anwendung in kosmetischen Zubereitungen für keratinöse Oberflächen wie Haut, Haar, Nägel sowie auch Mundpflegepräparate beinhaltet. Sie sind universell in den verschiedensten kosmetischen Zubereitungen einsetzbar und einformulierbar und mit den üblichen Komponenten verträglich.
- 10 Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymere zur Herstellung haar-kosmetischer Mittel. Gegenüber üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren eignen sie sich vorteilhaft zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit). Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich zudem durch eine gute Treibgasverträglichkeit, eine gute Löslichkeit
- 15 in Wasser oder wässrig/alkoholischen Lösungsmittelgemischen, die Eignung für einen Einsatz in Low-VOC-Formulierungen und eine gute Auswaschbarkeit aus. Zudem haben sie in der Regel auch gute konditionierende Eigenschaften, d. h. sie verbessern damit behandeltes Haar in seinen sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Haarsprayformulierungen auf Basis der erfindungsgemä-
- 20 ßen Copolymere zeichnen sich durch gute rheologische Eigenschaften und eine gute Sprühbarkeit aus.

#### Kosmetisch akzeptabler Träger B)

- 25 Die erfindungsgemäßen Mittel weisen einen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger B) auf, der ausgewählt ist unter
- i) Wasser,
  - 30 ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
  - iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
  - 35 iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
  - v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
  - 40 vi) Fettsäuren,
  - vii) Fettalkoholen,
  - viii) Treibgasen,

und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen z. B. eine Öl- bzw. Fettkomponente B) auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetradecan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tierischen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z. B. die Ester von C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Monoalkoholen mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosanypalmitat, Octacosanypalmitat, Triacontanypalmitat, Dotriacontanypalmitat, Tetratriacontanypalmitat, Hexacosanystearat, Octacosanystearat, Triacontanystearat, Dotriacontanystearat, Tetratriacontanystearat; Salicylaten, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Salicylaten, z. B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylactaten, etc. und Mischungen davon.

Geeignete Siliconöle B) sind z. B. lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z. B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Lebertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermöl, Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Cetylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedenen gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren; Wachsen, wie Bienenwachs, Carnaubawachs, Candillawachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fettkomponenten.

Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319 - 355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Geeignete hydrophile Träger B) sind ausgewählt unter Wasser, 1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, etc.

Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann es sich um hautkosmetische, haarkosmetische, dermatologische, hygienische oder pharmazeutische Mittel handeln. Aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaften eignen sich die zuvor beschriebenen Copolymere und Polyelektrolytkomplexe insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Sprays, Gels, Schaums, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Liposomen oder Mikrosphären eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Mittel können zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe enthalten.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein wie vorstehend definiertes Copolymer (= Komponente A), wenigstens einen wie vorstehend definierten Träger B) und wenigstens einen davon verschiedenen Bestandteil, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweißhydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide und deren Derivate, wie Xanthan-gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Cellulosederivate, z. B. Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Bevorzugt werden nichtionische Verdicker eingesetzt.

Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z. B. färbende Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe, Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder -feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, antierythematös oder antiallergisch aktive Wirkstoffe und Mischungen davon.

Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu bräunen, sind z. B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie z. B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe



- werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert. Dazu zählen z. B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie
- 5 p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind z. B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z. B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-
- 10 triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pigmente, wie Titandioxid, Talkum
- 15 und Zinkoxid. Geeignete Repellentwirkstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, bestimmte Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethyl-m-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche die Durchblutung der Haut anregen, sind z. B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Ross-
- 20 kastanienextrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe sind z. B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind z. B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolpholyethoxylat,
- 25 Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind z. B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.
- 30 Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als Hilfsstoff) wenigstens ein kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables Polymer enthalten.
- Als zusätzliche Polymere bevorzugte anionische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Salze. Dazu zählen
- 35 auch vernetzte Polymere der Acrylsäure, wie sie unter dem INCI-Namen Carbomer erhältlich sind. Derartige vernetzte Homopolymere der Acrylsäure sind beispielsweise kommerziell unter dem Namen Carbopol® von der Firma BF GOODRICH erhältlich. Bevorzugt sind auch hydrophob modifizierte vernetzte Polyacrylat Polymere, wie Carbopol® Ultrez 21 von der Firma Noveon.
- 40 Weitere Beispiele für geeignete zusätzliche anionische Polymere sind Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Polyetheracrylaten, wobei die Polyetherkette mit einem C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylrest terminiert ist. Da-
- 45

- zu zählen z. B. Acrylat/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Aculyne® von der Firma Rohm und Haas erhältlich sind. Besonders geeignete Polymere sind weiterhin Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z. B. Luviu-
- 5 mer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultra-
- hold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z. B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gegebenen-
- falls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z. B. carboxyfunktionelle,
- 10 t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und
- Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z. B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der
- Meth(acrylsäure), C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure.
- Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere,
- wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (National Starch) und
- 15 Gafset® (GAF) im Handel sind und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich
- beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Weitere geeignete Polyme-
- re sind das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrroli-
- don/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-
- haltige Polyester.
- 20 Weiterhin umfasst die Gruppe der geeigneten anionischen Polymere beispielhaft Ba-
- lance® CR (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 0/55 (National Starch;
- Acrylate Copolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylate/Butyl-
- aminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethyl-
- maleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch;
- 25 VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylate Copolymer), Allianz® LT-120 (ISP; Rohm &
- Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Po-
- lyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-
- Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-
- Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-
- 30 Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Malein-
- säure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-
- Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butyl-
- aminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinyl-
- caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Advantage® LC55 und
- 35 LC80 oder LC A und LC E, Advantage® Plus (ISP; VA/Butyl Maleate/Isobornyl Acrylate
- Copolymer), Aculyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer),
- Luviset® P.U.R. (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48
- (Eastman), Styleze® CC-10 (ISP; VP/DMPA Acrylates Copolymer), Styleze® 2000
- (ISP; VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer), DynamX (National Starch; Poly-
- urethane-14 AMP-Acrylates Copolymer), Resyn XP (National Starch; Acrylates/Octyl-
- 40 acrylamide Copolymer), Fixomer A-30 (Ondeo Nalco; Polymethacrylsäure (und) Acryl-
- amidomethylpropansulfonsäure), Fixate G-100 (Noveon; AMP-Acrylates/Allyl Methac-
- rylate Copolymer).

Geeignete zusätzliche Polymere sind auch die in der US 3,405,084 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, Cycloalkyl- und Aryl(meth)acrylaten und Acrylsäure. Geeignete zusätzliche Polymere sind weiterhin die in der EP-A-0 257 444 und EP-A-0 480 280 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure. Geeignete zusätzliche Polymere sind weiterhin die in der DE-A-42 23 066 beschriebenen Copolymere, die wenigstens einen (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäure sowie N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam einpolymerisiert enthalten. Auf die Offenbarung dieser Dokumente wird hier Bezug genommen.

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Die EP-A-636361 offenbart geeignete Blockcopolymere mit Polysiloxanblöcken und Polyurethan-/Polyharnstoffblöcken, die Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen. Geeignete siliconhaltige Polyurethane sind auch in der WO 97/25021 und der EP-A-751 162 beschrieben. Geeignete Polyurethane sind auch in der DE-A-42 25 045 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Polyurethane sind prinzipiell aufgebaut aus

- i) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- ii) mindestens einem Carbonsäuregruppen enthaltenden Diol oder einem Salz davon und
- iii) mindestens einem Polyisocyanat.

Bei der Komponente i) handelt es sich z. B. um Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 280. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein.

Brauchbare Diole i) sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon. Bevorzugt werden Neopentylglykol und/oder Cyclohexandimethylol eingesetzt. Geeignete Aminoalkohole i) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc. Geeignete Diamine i) sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan sowie  $\alpha,\omega$ -Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

Bei der Komponente i) kann es sich auch um ein Polymerisat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000, bevorzugt etwa 400 bis 4000,

- insbesondere 500 bis 3000. Brauchbare Polymerisate i) sind z. B. Polyesterdiole, Polyetherole und Mischungen davon. Polyetherole sind vorzugsweise Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane etc., Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignete Polytetrahydrofurane i) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluoroschwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Brauchbare Polyesterdiole i) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5000, bevorzugt 500 bis 3000, insbesondere 600 bis 2000, auf. Als Polyesterdiole i) kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan, etc.
- Geeignete Verbindungen ii), die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine Carbonsäuregruppe pro Molekül aufweisen, sind z. B. Dimethylolpropansäure und Mischungen, die Dimethylolpropansäure enthalten.
- Bei der Komponente iii) handelt es sich um übliche aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate, wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat und deren Isomerengemische, o- und m-Xylyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.
- Geeignete zusätzliche Polymere sind weiterhin kationische Polymere. Dazu zählen z. B. Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z. B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxy-

ethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z. B. Guarpolymere, wie die Jaguar®-Marken der Fa. Rhodia.

5 Geeignete zusätzliche Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw.

10 -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

15 Als zusätzliche Polymere geeignete neutrale Polymere sind z. B. Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und andere Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu zählt beispielsweise Luviflex® Swing (teilverseiftes Copolymerisat von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol, Fa. BASF).

25 Geeignete Polymere sind auch nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol® Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol® VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z. B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind.

30 Geeignete Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

35 Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Mittel enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägigen Arzneibüchern (z. B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung nicht entgegenstehen.

40 Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspendierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner, Emulsionsstabilisatoren, Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze, Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeations- 45 beschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und

Überfettungsmittel, Salben-, Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisatoren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel, Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fachmännischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipienten können feste, halb feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt gewünschtenfalls in der dem Fachmann bekannten Weise. Weiterhin sind die Polymere und Polyelektrolytkomplexe geeignet als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Hautreinigungsmittel.

Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz, wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder und -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate, Rasierschäume, -lotionen und -cremes.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um kosmetische Mittel zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.

Geeignete hautkosmetische Mittel sind z. B. Gesichtswässer, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen. Mittel für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik umfassen beispielsweise Abdeckstifte, Theaterfarben, Mascara und Lidschatten, Lippenstifte, Kajalstifte, Eyelinern, Rouges, Puder und Augenbrauenstifte.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Copolymere verwendet werden in Nose-Strips zur Porenreinigung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscrmes, Anti-faltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflege-lotionen und Feuchthalte-lotionen.

- Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor beschriebenen Copolymere zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken.
- 5 Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.
- Hautkosmetische und dermatologische Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein Copolymere in einem Anteil von etwa 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis
- 10 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
- Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der erfindungsgemäßen Copolymere besitzen die Eigenschaft, die Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu
- 15 gängigen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.
- Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z. B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray (Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.
- 20 Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Copolymere und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten. Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.
- 25
- 30 Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z. B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z. B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z. B. Triglyceride von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-
- 35 Fettsäuren, Wachsester, wie z. B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und acetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.
- Man kann die erfindungsgemäßen Copolymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.
- 40 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z. B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen, wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Siliconverbindun-

gen enthalten. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Siliconharze.

5 Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen, usw.

15 Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben wenigstens einem erfindungsgemäßen Copolymer in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstypspezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch  
20 Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine geeignete Emulsion, z. B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist. Zur Bereitstellung der wässrigen Phase kann ein erfindungsgemäßes Copolymer eingesetzt werden.

Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und  
30 Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250 °C und deren Destillationsendpunkt bei 410 °C liegt, wie z. B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren,  
35 wie Alkylmyristate, z. B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole  
40 enthalten.

Neben den erfindungsgemäßen Copolymeren können auch Wachse verwendet werden, wie z. B. Carnaubawachs, Candillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und  
45 -Stearate.



5 Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Emulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt. Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerin-  
10 ester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

10 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

15 Solche Formulierungen enthalten wenigstens ein erfindungsgemäßes Copolymer sowie üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nicht-ionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbildnern, Hautkon-  
20 ditionierungsmitteln und Feuchthaltemitteln.

20 Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

25 In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

35 Dazu zählen z. B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

40 Geeignete amphotere Tenside sind z. B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

5 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminooxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet.

10 Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

15 Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z. B. Kochsalz, PEG-55, Propyleneglykol-Oleat, PEG-120-Methylglucosediöleat und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

20 Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Haarbehandlungsmittel.

Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein erfindungsgemäßes Copolymer in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

25 Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Schaumfestigers, Haarmousses, Haargels, Shampoos, Haarsprays, Haarschaums, Spitzenfluids, Egalisierungsmittels für Dauerwellen, Haarfarbe- und -bleichmittels oder "Hot-Oil-Treatments" vor. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion  
30 oder Wachs appliziert werden. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas. Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare  
35 Komponenten. Sind die in den erfindungsgemäßen Haarsprays und Haarschäumen eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese  
40 Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

## 35

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- 5 c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Treibgases,
- d) 0 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators,
- e) 0 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Verdickers, sowie
- 10 f) bis zu 25 Gew.-% weitere Bestandteile.

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

15 Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d. h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z. B. Konservierungsmittel, Parfümöle,

20 Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

25 Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

30 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

35 Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

40 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Spray-Zubereitungen

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- 45 c) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Treibmittel,

d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether,  
 5 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- 10 b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittels,
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators,
- e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile.

15 Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

20 Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z. B. Laureth-4; Cetethe, z. B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Cetearethe, z. B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

25 Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammonium-dihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimonium-methylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

30 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-  
 35 Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- 40 a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 80 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, eines Gelbildners,
- d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

Der Einsatz von Gelbildnern kann jedoch von Vorteil sein, um spezielle rheologische oder andere anwendungstechnische Eigenschaften der Gele einzustellen. Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z. B. Xanthangummi, Capryl/Caprin-Triglycerid, Natriumacrylat-Copolymere, Polyquaternium-32 (und) Paraffinum Liquidum (INCI), Natriumacrylat-Copolymere (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyltrimoniumchlorid/Acrylamid-Copolymere, Steareth-10 Allylether Acrylat-Copolymere, Polyquaternium-37 (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (und) Propylenglycoldicapratdicaprylat (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können in kosmetischen Zubereitungen als Konditioniermittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere, wie zuvor definiert, können bevorzugt in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

20

- a) 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser,
- c) 5 bis 50 Gew.-% Tenside,
- c) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels,
- 25 d) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile.

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoilsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und  
35 Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

40 Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

- 5 Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminooxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

- 15 Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

- 20 In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditionierungsmittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Copolymeren eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die zuvor genannten kationischen Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, 30 Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

- 35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Copolymers, wie zuvor definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

- 40 Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine Herstellungsvorschrift: Lösungspolymerisation in Ethanol/Wasser (2:1)

Beispiel 15:

- 5 600 g einer 30 %igen Polymerlösung (TBA/ MAM/ NtBAM/ MAS = 63: 10: 10: 17 )

Zulauf 1: Monomergemisch aus :

113,4 g	tert.-Butylacrylat
120 g	Methacrylsäureamid (15 %ig)
18 g	N-tert.-Butylacrylamid
30,6 g	Acrylsäure
147 g	Ethanol

- 15 Zulauf 2: Initiatorlösung aus:

0,5 g	Wako ® 50 [2,2'-Azobis(2-amindinopropan)dihydrochlorid]
21 g	Wasser

- 20 Zulauf 3: Initiatorlösung aus:

0,9 g	tert.-Butylperpivalat 75 %ig
42 g	Ethanol

- 25 Zulauf 4: Neutralisationsmittel:

34 g	2-Amino-2-methyl-propanol (AMP)
97 g	Ethanol/ Wasser

- 30 In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler, Innenthermometer und vier separaten Zulaufvorrichtungen wurden 21 g von Zulauf 1, 1 g von Zulauf 2, 108 g Ethanol/Wasser (3,5 : 1) vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca. 65 °C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer leichten Viskositätserhöhung, wurde bei 67 °C der Rest von Zulauf 1 innerhalb von drei Stunden und der Rest von Zulauf 2 innerhalb von vier Stunden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde noch ca. zwei Stunden bei 70 °C nachgerührt und anschließend der Zulauf 3 innerhalb von 30 Minuten bei 70 °C zudosiert. Nach der Zugabe wurde noch ca. zwei Stunden bei einer Temperatur von 80 °C nachpolymerisiert. Anschließend wurde zur Neutralisation der Zulauf 4 innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Man erhielt eine ca. 30 %ige wässrig/ethanolische Lösung.

- 40 Analog wurden die Polymere Nr. 1 - 44 hergestellt.

Tabelle 1

Bsp.- Nr.	TBA	TMBA	MAM	NIBAM	ACMO	VP	DMAA	AS	MAS	NIBAE- MA	VI	DMAP- MAM	Amin/ N.G. [%]
1	80	--	10	--	--	--	--	10	--	--	--	--	AMP/95
2	75	--	15	--	--	--	--	10	--	--	--	--	AMP/95
3	75	--	10	--	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/90
4	73	--	10	--	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/90
5	70	--	10	--	--	--	--	15	5	--	--	--	AMP/85
6	70	--	10	--	--	--	--	20	--	--	--	--	AMP/85
7	70	--	10	--	--	--	--	12	8	--	--	--	AMP/85
8	70	--	10	--	--	--	--	10	10	--	--	--	AMP/90
9	70	--	10	--	--	--	--	8	12	--	--	--	AMP/95
10	65	--	15	--	--	--	--	10	10	--	--	--	AMP/85
11	65	--	--	15	--	--	--	10	10	--	--	--	AMP/85
12	65	--	--	--	15	--	--	10	10	--	--	--	AMP/85
13	60	--	--	20	--	--	--	8	12	--	--	--	AMP/95
14	60	--	10	--	--	--	--	8	22	--	--	--	AMP/80
15	63	--	10	10	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/90
16	60	--	15	10	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
17	60	--	10	15	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
18	55	--	10	20	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
19	55	--	10	15	--	--	--	20	--	--	--	--	AMP/85
20	50	--	13	20	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/90
21	50	--	15	--	--	20	--	15	--	--	--	--	AMP/80
22	50	--	--	15	--	20	--	15	--	--	--	--	AMP/80
23	63	10	10	--	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/95
24	63	10	--	10	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/95
25	40	20	--	25	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
26	55	--	20	--	--	--	--	15	10	--	--	--	AMP/85
27	55	--	--	20	--	--	--	15	10	--	--	--	AMP/85
28	55	--	--	--	20	--	--	15	10	--	--	--	AMP/85
29	55	--	--	--	--	--	20	15	10	--	--	--	AMP/85
30	70	--	5	--	--	--	--	20	--	5	--	--	AMP/85
31	65	--	10	--	--	--	--	20	--	5	--	--	AMP/85
32	65	--	15	--	--	--	--	15	--	--	5	--	AMP/85
33	65	--	15	--	--	--	--	17	--	--	--	3	AMP/85



## 41

Bsp.-Nr.	TBA	TMBA	MAM	NtBAM	ACMO	VP	DMAA	AS	MAS	NtBAE-MA	VI	DMAP-MAM	Amin/N.G. [%]
34	60	—	10	—	—	—	—	10	12	8	—	—	AMP/95
35	60	—	10	—	—	—	—	25	—	—	5	—	AMP/90
36	60	—	—	12	—	—	—	22	—	6	—	—	AMP/90
37	55	—	—	20	—	—	—	8	12	5	—	—	AMP/95
38	30	30	—	12	—	—	—	22	—	—	—	6	AMP/95
39	40	—	10	—	—	25	—	15	—	10	—	—	AMP/85

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	TBA	EMA	MAM	NtBAM	AS	MAS
40	65	—	—	10	5	20
41	40	25	15	—	8	12
42	48	20	—	7	5	20
43	40	25	—	10	8	17
44	35	27	—	15	3	20

- 5 TBA: tert.-Butylacrylat  
 TBMA: tert.-Butylmethacrylat  
 EMA: Ethylmethacrylat  
 MAM: Methacrylamid  
 NtBAM: N-tert.-Butylacrylamid  
 10 ACMO: Acryloylmorpholin  
 VP: Vinylpyrrolidon  
 DMAA: N,N-Dimethylacrylamid  
 AS: Acrylsäure  
 MAS: Methacrylsäure  
 15 NtBAEMA: N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat  
 VI: Vinylimidazol  
 DMAPMAM: Dimethylaminopropylmethacrylamid  
 AMP: 2-Amino-2-methylpropanol  
 N.G.: Neutralisationsgrad

20

Anwendungstechnische Beispiele:

I) Verwendung in der Haarkosmetik:

- 25 1) VOC 80 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 1 - 39)

- |   |  |      |                                   |
|---|--|------|-----------------------------------|
|   | Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )                                | 10,0 |                                   |
|   | Wasser   | 14,6 |                                   |
|   | Dimethylether  | 40,0 |                                   |
| 5   | Ethanol  | 35,4 |                                   |
|   | Weitere Zusatzstoffe:  |      |                                   |
|   | Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer ... |      |                                   |
| 2) VOC 80 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 40 - 78)   |  |      |                                   |
| 10  | Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )                                | 6,6  |                                   |
|   | Luvimer ® 100P   | 1,0  | (TBA/EA/MAS-Terpolymer, Fa. BASF) |
|   | Wasser   | 15,5 |                                   |
| 15  | Dimethylether  | 40,0 |                                   |
|   | Ethanol  | 37,0 |                                   |
|   | Weitere Zusatzstoffe:  |      |                                   |
|   | Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer ... |      |                                   |
| 20  | 3) VOC 55 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 79 - 122)                           |      |                                   |
|   | Polymer 1-44 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )                                | 10,0 |                                   |
|   | Wasser   | 39,6 |                                   |
|   | Dimethylether  | 40,0 |                                   |
| 25  | Ethanol  | 10,4 |                                   |
|   | Weitere Zusatzstoffe:  |      |                                   |
|   | Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer...  |      |                                   |
| 4) VOC 55 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 123 - 166) |  |      |                                   |
| 30  | Polymer 1-44 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )                                | 10,0 |                                   |
|   | Luviset ® PUR (30 %ige Lösung )  | 5,0  | (Polyurethan, Fa. BASF)           |
|   | Wasser   | 35,1 |                                   |
|   | Dimethylether  | 40,0 |                                   |
| 35  | Ethanol  | 9,9  |                                   |
|   | Weitere Zusatzstoffe:  |      |                                   |
|   | Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer...  |      |                                   |
| 5) VOC 55 Pumpspray (Beispiele Nr. 167 - 210)         |  |      |                                   |
| 40  | Polymer 1-44 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )                                | 13,5 |                                   |
|   | Wasser   | 37,8 |                                   |
|   | Ethanol  | 48,7 |                                   |
|   | Weitere Zusatzstoffe:  |      |                                   |
| 45  | Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer...  |      |                                   |

## 6) Schaumfestiger (Beispiele Nr. 211 - 234)

5	Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (30 %ige Lösung)	10,0
	Cremophor® A 25	0,2 (Cetareth 25, Fa. BASF)
	Comperlan® KD	0,1 (Coamide DEA, Fa. Henkel)
	Wasser	79,7
	Dimethylether	10,0
10	Weitere Zusatzstoffe: Parfüm, Konservierungsmittel...	

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren lösen. Abfüllen und Treibgas zusetzen.

## 15 7) Schaumfestiger (Beispiele Nr. 235 - 258)

20	Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (30 %ige Lösung)	10,0
	Luviflex® Soft (10 %ig wässrige Lösung, pH=7)	15,0 (Acrylat-Copolymer, Fa. BASF)
	Cremophor® A 25	0,2 (Cetareth 25, Fa. BASF)
	Comperlan® KD	0,1 (Coamide DEA Fa. Henkel)
	Wasser	64,7
25	Dimethylether	10,0
	Weitere Zusatzstoffe: Parfüm, Konservierungsmittel...	

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren lösen. Abfüllen und Treibgas zusetzen.

## 8) Haargel (Beispiele Nr. 259 - 282)

30		[ % ]
	Phase 1:	
35	Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (30 %ige Lösung)	10,0
	dest. Wasser	39,0
	Aminomethylpropanol (38 %ige Lösung)	1,0

Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm...

40

Phase 2 :

Acrylsäure/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere 50,0  
(Aculyn® 28 von der Firma Rohm und Haas,  
1 %ige wässrige Suspension )

45

## 44

Herstellung : Die Komponenten der Phase 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert. Phase 2 wird langsam in Phase 1 eingerührt. Es bildet sich ein klares, viskoses Gel.

## 5 9) Haargel (Beispiele Nr. 283 - 306)

[ % ]

Phase 1:

10	Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28,	
	29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39,	
	40, 41, 42, 43, 44 (30 %ige Lösung)	10,0
	dest. Wasser	40,0

Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm...

15

Phase 2 :

Hydroxyethylcellulose	50,0
(Natrosol ® HR 250, Fa. Hercules	
5 %ige wässrige Lösung)	

20

Herstellung : Die Komponenten der Phase 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert. Phase 1 wird langsam in Phase 2 eingerührt. Es bildet sich ein klares, gießbares Gel.

## 25 II) Verwendung in der Hautkosmetik:

## 10) Standard O/W-Creme (Beispiele Nr. 307 - 322)

Ölphase :

30

	%	CTFA Name
Cremophor A6	3,5	Ceteareth-6 (and) Stearyl Alcohol
Cremophor A25	3,5	Ceteareth-25
Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glyceryl Stearate
35 Paraffinöl	7,5	Paraffin Oil
Cetylalkohol	2,5	Cetyl Alcohol
Luvitol EHO	3,2	Cetearyl Octanoate
Vitamin-E-acetate	1,0	Tocopheryl Acetate
Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)
40		

Wasser-Phase:

% CTFA Name

45

## 45

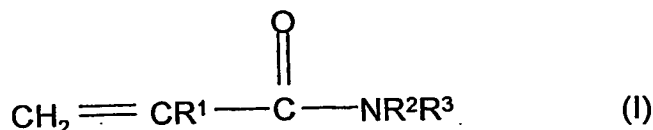
Polymer Nr. 21, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36,		
37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44		3,0
(20 %ige wässrige Lösung)		
Wasser		74,6
5	1,2-Propylenglykol	1,5      Propylene Glycol
	Germall II	0,1      Imidazolidinyl-Urea

- 10      Herstellung : Die Komponenten werden eingewogen und die Öl-Phase und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca. 80 °C unter Rühren homogenisieren. Die Wasser-Phase wird langsam in die Öl-Phase eingerührt und die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

## Patentansprüche

1. Copolymer, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend

- a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,  
b) wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

$\text{R}^1$  für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht,

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl stehen oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen können,

mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  höchstens 4 beträgt, und

- c) Acrylsäure.

2. Copolymer nach Anspruch 1, wobei die Komponente a) tert.-Butylacrylat umfasst oder daraus besteht.

3. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)acrylamid, N-(sek.-Butyl)acrylamid, N-(tert.-Butyl)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Acryloylmorpholin, N-Acryloylpiperazin, N-(Meth)acryloylpyrrolidin und Mischungen davon.

4. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid umfasst oder aus Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid besteht.

5. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich als Komponente d) Methacrylsäure einpolymerisiert enthält.

6. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich als Komponente e) wenigstens eine Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und wenigstens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül, einpolymerisiert enthält.
- 5 7. Copolymer nach Anspruch 6, wobei die Komponente e) ausgewählt ist unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff mono- oder dialkyliert sein können, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylamin, N,N-Diallyl-N-alkylaminen und deren Derivaten, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen und Mischungen davon.
- 10 8. Copolymer nach Anspruch 7, wobei die Komponente e) wenigstens eine Verbindung umfasst, die ausgewählt ist unter N-(tert.-Butylamino)ethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl](meth)acrylamid, Vinylimidazol und Mischungen davon.
- 15 9. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich wenigstens ein weiteres Monomer f) einpolymerisiert enthält, das ausgewählt ist unter von Komponente a) verschiedenen Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen und  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkandiolen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_2$ - $C_{30}$ -Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N-Vinyllactamen, N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, von Komponente b) verschiedenen primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_1$ - $C_8$ -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.
- 20 10. Copolymer nach Anspruch 9, wobei die Komponente f) ausgewählt ist unter  $C_1$ - $C_3$ -Alkylmethacrylaten, Hydroxy- $C_1$ - $C_3$ -alkylmethacrylaten und Mischungen davon.
- 25 11. Copolymer nach Anspruch 10, wobei die Komponente f) Ethylmethacrylat umfasst oder daraus besteht.
- 30 12. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das
- 35 - 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung a),
- 40
- 45

- 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung b),
- 5     - 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, Acrylsäure c),
- 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Methacrylsäure d),
- 10     - 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung e),
- 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung f),
- 15     - 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, wenigstens eines Vernetzers g),
- 20     einpolymerisiert enthält.
- 13.   Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von
- 25     - tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure
- besteht.
- 30   14.   Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von
- 35     - tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure und
- Methacrylsäure
- besteht.
- 40   15.   Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von
- 45     - tert.-Butylacrylat,
- N-Acryloylmorpholin oder N,N-Dimethylacrylamid und



- Acrylsäure

besteht.

5 16. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von

- 10
- tert.-Butylacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
  - N-Vinylpyrrolidon und
  - Acrylsäure

besteht.

15 17. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von

- 20
- tert.-Butylacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
  - N-Vinylpyrrolidon;
  - Acrylsäure und
  - Methacrylsäure

besteht.

25 18. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von

- 30
- tert.-Butylacrylat,
  - tert.-Butylmethacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid, und
  - Acrylsäure

besteht.

35 19. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von

- 40
- tert.-Butylacrylat,
  - tert.-Butylmethacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
  - Acrylsäure und
  - Methacrylsäure

besteht.

20. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von

5

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat oder

10

N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

besteht.

21. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das aus Wiederholungseinheiten von

15

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure,
- Methacrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat oder

20

N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

besteht.

25

22. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das

30

- a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- b) Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- c) Acrylsäure und
- f) wenigstens eine Verbindung, die ausgewählt ist unter C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylmethacrylaten, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylmethacrylaten und Mischungen davon,

35

einpolymerisiert enthält, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsmengenanteil der Komponente a) gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil der Komponente f).

23. Copolymer nach Anspruch 22, das aus Wiederholungseinheiten von

40

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure
- Methacrylsäure und
- Ethylmethacrylat

45

besteht.

- 5 24. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere,
- 10 - 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%, tert.-Butylacrylat und Ethylmethacrylat, mit der Maßgabe, dass der Gewichtsanteil an tert.-Butylmethacrylat gleich ist wie oder größer ist als der Gewichtsmengenanteil von Ethylmethacrylat,
- 15 - 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 25 Gew.-%, Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, Acrylsäure und
- 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, Methacrylsäure
- einpolymerisiert enthält.
- 20 25. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend
- A) wenigstens ein Copolymer, wie in einem der Ansprüche 1 bis 24 definiert, und
- 25 B) wenigstens einen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger.
26. Mittel nach Anspruch 25, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter
- 30 i) Wasser,
- ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
- iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
- 35 iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
- v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
- vi) Fettsäuren,
- vii) Fettalkoholen,
- 40 viii) Treibgasen
- und Mischungen davon.
27. Mittel nach einem der Ansprüche 25 oder 26, enthaltend wenigstens einen von den Komponenten A) und B) verschiedenen Zusatzstoff, der ausgewählt ist unter
- 45 kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln,

- 5 Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumen, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.
- 10 28. Mittel nach einem der Ansprüche 25 bis 27 in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Mousse, Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.
- 15 29. Verwendung eines Copolymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 24 definiert, in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.
30. Verwendung nach Anspruch 29 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.
- 20 31. Verwendung nach Anspruch 30, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.
- 25 32. Verwendung eines Copolymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 24 definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/013984

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08F220/54 C08F220/18 C08F220/06 A61K7/48 A61K7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 14 305 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 3 November 1994 (1994-11-03) cited in the application claims examples 5-11	1-32
X	US 5 025 062 A (LEY ET AL) 18 June 1991 (1991-06-18) table 1	1-24
X	US 3 632 838 A (HANS WILHELM ET AL) 4 January 1972 (1972-01-04) example 3	1-24
X	US 3 927 199 A (MICCHELLI ET AL) 16 December 1975 (1975-12-16) claims 1-3; example 4	1-32
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2005

Date of mailing of the international search report

03/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013984

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 748 989 A (NUBER ET AL) 7 June 1988 (1988-06-07) tables -----	1-32

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4314305	A1	03-11-1994	AT 159422 T 15-11-1997
		DE 59404437 D1 27-11-1997	
		DK 696916 T3 15-12-1997	
		WO 9424986 A1 10-11-1994	
		EP 0696916 A1 21-02-1996	
		ES 2109692 T3 16-01-1998	
		GR 3025736 T3 31-03-1998	
		JP 8509210 T 01-10-1996	
		US 6482393 B1 19-11-2002	
US 5025062	A	18-06-1991	DE 3809920 A1 05-10-1989
		AT 71390 T 15-01-1992	
		AU 3168389 A 28-09-1989	
		DE 58900680 D1 20-02-1992	
		DK 137089 A 25-09-1989	
		EP 0334214 A1 27-09-1989	
		JP 2006569 A 10-01-1990	
		NO 891144 A 25-09-1989	
US 3632838	A	04-01-1972	DE 1669091 A1 06-05-1971
		BE 725449 A 13-06-1969	
		FR 1597839 A 29-06-1970	
		GB 1240320 A 21-07-1971	
		NL 6817780 A 17-06-1969	
US 3927199	A	16-12-1975	AU 448911 B2 30-05-1974
		AU 5310573 A 30-05-1974	
		CA 981183 A1 06-01-1976	
		DE 2317484 A1 31-10-1973	
		FR 2180006 A1 23-11-1973	
		GB 1407659 A 24-09-1975	
		IT 1047919 B 20-10-1980	
		JP 1220881 C 26-07-1984	
		JP 49014647 A 08-02-1974	
		JP 58046482 B 17-10-1983	
		NL 7304598 A , B 16-10-1973	
US 4748989	A	07-06-1988	DE 3627969 A1 25-02-1988
		DE 3778606 D1 04-06-1992	
		EP 0256458 A2 24-02-1988	
		ES 2032282 T3 01-02-1993	
		JP 63048316 A 01-03-1988	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013984

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/54 C08F220/18 C08F220/06 A61K7/48 A61K7/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 14 305 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 3. November 1994 (1994-11-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele 5-11	1-32
X	US 5 025 062 A (LEY ET AL) 18. Juni 1991 (1991-06-18) Tabelle 1	1-24
X	US 3 632 838 A (HANS WILHELM ET AL) 4. Januar 1972 (1972-01-04) Beispiel 3	1-24
X	US 3 927 199 A (MICCHELLI ET AL) 16. Dezember 1975 (1975-12-16) Ansprüche 1-3; Beispiel 4	1-32
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Simmerl, R



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/013984

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 748 989 A (NUBER ET AL) 7. Juni 1988 (1988-06-07) Tabellen -----	1-32

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013984

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4314305	A1	03-11-1994	AT 159422 T	15-11-1997
			DE 59404437 D1	27-11-1997
			DK 696916 T3	15-12-1997
			WO 9424986 A1	10-11-1994
			EP 0696916 A1	21-02-1996
			ES 2109692 T3	16-01-1998
			GR 3025736 T3	31-03-1998
			JP 8509210 T	01-10-1996
			US 6482393 B1	19-11-2002
US 5025062	A	18-06-1991	DE 3809920 A1	05-10-1989
			AT 71390 T	15-01-1992
			AU 3168389 A	28-09-1989
			DE 58900680 D1	20-02-1992
			DK 137089 A	25-09-1989
			EP 0334214 A1	27-09-1989
			JP 2006569 A	10-01-1990
			NO 891144 A	25-09-1989
US 3632838	A	04-01-1972	DE 1669091 A1	06-05-1971
			BE 725449 A	13-06-1969
			FR 1597839 A	29-06-1970
			GB 1240320 A	21-07-1971
			NL 6817780 A	17-06-1969
US 3927199	A	16-12-1975	AU 448911 B2	30-05-1974
			AU 5310573 A	30-05-1974
			CA 981183 A1	06-01-1976
			DE 2317484 A1	31-10-1973
			FR 2180006 A1	23-11-1973
			GB 1407659 A	24-09-1975
			IT 1047919 B	20-10-1980
			JP 1220881 C	26-07-1984
			JP 49014647 A	08-02-1974
			JP 58046482 B	17-10-1983
			NL 7304598 A , B	16-10-1973
US 4748989	A	07-06-1988	DE 3627969 A1	25-02-1988
			DE 3778606 D1	04-06-1992
			EP 0256458 A2	24-02-1988
			ES 2032282 T3	01-02-1993
			JP 63048316 A	01-03-1988